

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-287553
 (43)Date of publication of application : 11.10.1994

(51)Int.Cl. C09K 11/79
 C09K 11/08
 C09K 11/80
 G03C 1/00
 G21K 4/00

(21)Application number : 05-100322 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
 (22)Date of filing : 02.04.1993 (72)Inventor : ISODA YUJI

(54) ACCELERATED PHOSPHOR AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the accelerated phosphorescence of an accelerated phosphor contg. a known rare earth element and SiO₅ (i.e. to increase the amt. of light emitted by accelerated phosphorescence).

CONSTITUTION: An accelerated phosphor expressed by the compsn. formula: Y₂-xLn_xSiO₅.yM:zAc [wherein Ln means at least one kind of rare earth element selected from the group consisting of Y, Gd, and Lu; Ac means at least one kind of element selected from the group consisting of Eu, Ce, Sm, and Zr; M means at least one kind of element selected from the group consisting of Al and Mg; and 0<x≤2, 0<y≤1.0, and 0<z≤0.1] is produced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3290497

[Date of registration] 22.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-287553

(43)公開日 平成6年(1994)10月11日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/79	C P R	9159-4H		
11/08	A	9159-4H		
11/80	C P R	9159-4H		
G 0 3 C 1/00	A			
G 2 1 K 4/00		8607-2G		

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全6頁)

(21)出願番号 特願平5-100322	(71)出願人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日 平成5年(1993)4月2日	(72)発明者 磯田 勇治 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィルム株式会社内

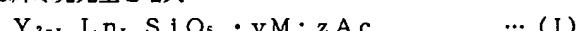
(54)【発明の名称】 輝尽性蛍光体およびその製造法

(57)【要約】

【目的】公知の希土類元素と SiO_5 とを含む輝尽性蛍光体の輝尽性を改良する(具体的には輝尽発光量を増大*)

*させる)。

【構成】組成式(I) :



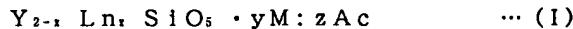
[但し、 Ln は Y 、 Gd 及び Lu からなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素を表わし、また Ac は Eu 、 Ce 、 Sm 及び Zr からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を表わし、 M は Al 及び Mg からなる少

なくとも一種の元素を表わし、そして x 、 y および z は、それぞれ $0 < x \leq 2$ 、 $0 < y \leq 1.0$ 、および $0 < z \leq 0.1$ の数値を表わす。]で表わされる輝尽性蛍光体とその製造法。

1

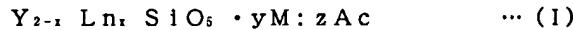
【特許請求の範囲】

* * 【請求項1】 組成式(I) :



[但し、 Ln はY、Gd及びLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素を表わし、またAcはEu、Ce、Sm及びZrからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を表わし、MはAl及びMgからなる少なくとも一種の元素を表わし、そしてx、yおよびzは、それぞれ $0 < x \leq 2$ 、 $0 < y \leq 1$ 、 0 、および $0 < z \leq 0$ 、1の数値を表わす。]で表わされる輝尽性蛍光体。

【請求項2】 組成式(II) :



[但し、 Ln およびAcは上記と同じ意味を表わし、MはAl及びMgからなる少なくとも一種の元素を表わし、そしてxおよびzは上記と同じ意味を表わし、yは $0 < y \leq 1$ 、1の数値を表わす。]で表わされる輝尽性蛍光量の増大した輝尽性蛍光体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な輝尽性蛍光体、およびその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来の放射線写真法に代わる方法として、たとえば特開昭55-12145号公報に記載されているような輝尽性蛍光体を用いる放射線像記録再生方法が知られている。この方法は、輝尽性蛍光体を含有する放射線像変換パネル（蓄積性蛍光体シート）を利用するもので、被写体を透過した、あるいは被検体から発せられた放射線を該パネルの輝尽性蛍光体に吸収させ、そのうちに輝尽性蛍光体を可視光線、赤外線などの電磁波（励起光）で時系列的に励起することにより、該輝尽性蛍光体中に蓄積されている放射線エネルギーを蛍光（輝尽発光）として放出させ、この蛍光を光電的に読み取って電気信号を得、次いで得られた電気信号に基づいて被写体あるいは被検体の放射線画像を可視像として再生するものである。読み取りを終えた該パネルは、残存する画像の消去が行なわれた後、次の撮影のために備えられる。すなわち、放射線像変換パネルは繰り返し使用することができる。

【0003】上記の放射線像記録再生方法によれば、従来の放射線写真フィルムと増感紙との組合せを用いる放射線写真法による場合に比較して、はるかに少ない被曝線量で情報量の豊富な放射線画像を得ることができという利点がある。さらに、従来の放射線写真法では一回の撮影ごとに放射線写真フィルムを消費するのに対して、この放射線像変換方法では放射線像変換パネルをくり返し使用するので、資源保護、経済効率の面からも有利である。

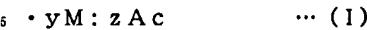
【0004】輝尽性蛍光体は、放射線を照射した後、励 50

2

* 【請求項1】 組成式(I) :

※ [但し、 Ln はY、Gd及びLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素を表わし、またAcはEu、Ce、Sm及びZrからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を表わし、そしてxおよびzは、それぞれ $0 < x \leq 2$ および $0 < z \leq 0$ 、1の数値を表わす。]

で表わされる輝尽性蛍光体を製造するに際して、その原料組成物の調製に際して、その原料組成物にAlF₃およびMgF₂からなる群より選ばれる少なくとも一種のフッ化物を添加することを特徴とする下記組成式(I) :



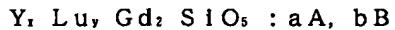
起光を照射すると輝尽発光を示す蛍光体であるが、実用上では、波長が400~900nmの範囲にある励起光によって300~500nmの波長範囲の輝尽発光を示すもの一般的に利用される。従来より放射線像変換パネルに用いられてきた輝尽性蛍光体の例としては、二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体が挙げられる。放射線像記録再生方法に用いられる放射線像変換パネルは、基本構造として、支持体とその表面に設けられた輝尽性蛍光体層とからなるものである。ただし、蛍光体層が自己支持性である場合には必ずしも支持体を必要としない。輝尽性蛍光体層は、通常は輝尽性蛍光体とこれを分散状態で含有支持する結合剤とからなる。ただし、輝尽性蛍光体層としては、蒸着法や焼結法によって形成される結合剤を含まないで輝尽性蛍光体の凝集体のみから構成されるものが知られている。また、輝尽性蛍光体の凝集体の間隙に高分子物質が含浸されている輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネルも知られている。これらのいずれの蛍光体層でも、輝尽性蛍光体はX線などの放射線を吸収したのち励起光の照射を受けると輝尽発光を示す性質を有するものであるから、被写体を透過したあるいは被検体から発せられた放射線は、その放射線量に比例して放射線像変換パネルの輝尽性蛍光体層に吸収され、パネルには被写体あるいは被検体の放射線像が放射線エネルギーの蓄積像として形成される。この蓄積像は、上記励起光を照射することにより輝尽発光として放出させることができ、この輝尽発光を光電的に読み取って電気信号に変換することにより放射線エネルギーの蓄積像を画像化することが可能となる。

【0005】なお、輝尽性蛍光体層の表面（支持体に面していない側の表面）には通常、ポリマーフィルムあるいは無機物の蒸着膜などからなる保護膜が設けられていて、蛍光体層を化学的な変質あるいは物理的な衝撃から保護している。

【0006】これまでに各種の用途において多数の蛍光体が見い出されている。しかし、前記のような輝尽性を示す蛍光体としては、僅かな種類のものが確認されてい

るのみである。従って、実用上に利用できるレベルの輝尽性を示す蛍光体の探索は依然として重要である。

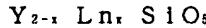
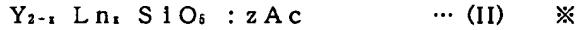
【0007】輝尽性を示す蛍光体として下記式：



[$x + y + z = 2$, $X > 0$, $y \geq 0$, $z \geq 0$ であり、Aはセリウムおよび/またはテルビウムであり、Bはジルコニウムおよび/またはサマリウムであり、 $2 \times 10^{-5} < x < 0.02$ であり、そして $2 \times 10^{-5} < x < 0.02$ である] で表わされる蛍光体が特開平2-300696号公報に開示されている。また、ジャーナル・オブ・フィジクス・ディ・アプライド・フィジクス (J. Phys. D: Appl. Phys.) 24 (1991) 9*

[但し、 L_n は Y, Gd 及び Lu からなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素を表わし、また Ac は Eu, Ce, Sm 及び Zr からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を表わし、M は Al 及び Mg からなる少なくとも一種の元素を表わし、そして x, y および z は、それぞれ $0 < x \leq 2$, $0 < y \leq 1.0$, および $0 < z \leq 0.1$ の数値を表わす。] で表わされる輝尽性蛍光体。

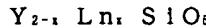
【0010】組成式 (II) :



[但し、 L_n および Ac は上記と同じ意味を表わし、M は Al 及び Mg からなる少なくとも一種の元素を表わし、そして x および z は上記と同じ意味を表わし、y は $0 < y \leq 1.0$ の数値を表わす。] で表わされる輝尽発光量の増大した輝尽性蛍光体の製造法。

【0011】組成式 (I) および (II)において、 L_n は Lu であることが好ましく、Ac は Ce と Zrとの組合せであることが好ましい。また、x は 1 であることが、y は $0.2 \leq y \leq 0.3$ であることが、そして z は $0.0001 \leq z \leq 0.05$ であることが好ましい。

【0012】本発明の組成式 (I) で表わされる輝尽性蛍光体は、 Y_2O_3 および/または Ln_2O_3 、そして SiO_2 および一種もしくは二種以上の Ac の酸化物を目的蛍光体の組成になるように混合し、更にこれらの混合物に対して 1~20重量% (好ましくは 3.7~5.6 重量%) の AlF_3 および/または MgF_2 を加えた後、この混合物を固相攪拌し、得られた原料組成物を、例えば電気炉のような焼成炉内で、空素雰囲気のような中性雰囲気で焼成することにより得ることができる。焼成は一般に 900~1700°C で行なわれる。焼成時間★



[但し、 L_n は Y, Gd 及び Lu からなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素を表わし、また Ac は Eu, Ce, Sm 及び Zr からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を表わし、M は Al 及び Mg からなる少

* 97-1002頁には、 Y_2SiO_5-Ce, Sm で表わされる輝尽性蛍光体を焼成により製造する際に、フラックスとして NH_4F を用いることが記載されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の希土類元素と SiO_2 とを含む輝尽性蛍光体の輝尽性を改良する (具体的には輝尽発光量を増大させる) ことを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

組成式 (I) :



※ [但し、 L_n は Y, Gd 及び Lu からなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素を表わし、また Ac は Eu, Ce, Sm 及び Zr からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を表わし、そして x および z は、それぞれ $0 < x \leq 2$ および $0 < z \leq 0.1$ の数値を表わす。] で表わされる輝尽性蛍光体を製造するに際して、その原料組成物の調製に際して、その原料組成物に AlF_3 および MgF_2 からなる群より選ばれる少なくとも一種のフッ化物を添加することを特徴とする下記組成式 (I) :



★は一般に、1~100時間とされる。なお、焼成に際しては、焼成温度を変えて二工程もしくはそれ以上の工程で焼成するのが好ましい。そして、二以上の工程で焼成する場合には、その焼成工程の間に焼成物を一旦粉碎する工程を加えることが好ましい。即ち、上記のようにして蛍光体原料混合物を一旦焼成したのちその焼成物を焼成炉から取り出して放冷し、必要により乳鉢、ポールミル、チューブミル、遠心ミルなどの通常の粉碎機を用いて微粉末状に粉碎し、更にその粉碎物を電気炉に入れて再焼成 (二次焼成) を行なってもよい。再焼成の際の焼成温度は 1000~1700°C の範囲が適当であり、焼成時間は 0.5~10時間が適当である。

【0013】上記の焼成によって粉末状の蛍光体が得られる。得られた蛍光体については、必要に応じて更に洗浄、乾燥、ふるい分けなどの蛍光体の製造における各種の一般的な操作を行なってもよい。なお、蛍光体は温水で分解しやすいので洗浄はアセトン、酢酸エチル、エタノールなどの有機溶媒で行なう。

【0014】以上に説明した製造法によって、本発明の組成式 (I) :



なくとも一種の元素を表わし、そして x, y および z は、それぞれ $0 < x \leq 2$, $0 < y \leq 1.0$, 及び $0 < z \leq 0.1$ の数値を表わす。] で表わされる輝尽性蛍光体が得られる。

【0015】なお、本発明の輝尽性蛍光体は、一般に放射線像変換パネルの形態で用いるので、この放射線像変換パネルについて簡単に述べる。放射線像変換パネルは輝尽性蛍光体層を含むものである。すなわち、上記の本発明の輝尽性蛍光体は、通常は結合剤(パインダ)と混合したのち、これを層状に形成して輝尽性蛍光体層とする。なお、輝尽性蛍光体層は、結合剤を含まないで輝尽性蛍光体の凝集体のみから構成されるもの、あるいは輝尽性蛍光体の凝集体の間隙に高分子物質が含浸されている蛍光体層などでもよい。

【0016】次に、蛍光体層が輝尽性蛍光体とこれを分散状態で含有支持する結合剤とからなる場合を例にとり、放射線像変換パネルを製造する方法を説明する。

【0017】蛍光体層は、次のような公知の方法により支持体上に形成することができる。まず、輝尽性蛍光体と結合剤とを溶剤に加え、これを充分に混合して、結合剤溶液中に輝尽性蛍光体が均一に分散した塗布液を調製する。塗布液における結合剤と輝尽性蛍光体との混合比は、目的とする放射線像変換パネルの特性、蛍光体の種類などによって異なるが、一般には結合剤と蛍光体との混合比は、1:1乃至1:100(重量比)の範囲から選ばれ、そして特に1:8乃至1:40(重量比)の範囲から選ぶのが好ましい。上記のようにして調製された蛍光体と結合剤とを含有する塗布液を、次に、支持体の表面に均一に塗布することにより塗膜を形成する。この塗布操作は、通常の塗布手段、たとえば、ドクターブレード、ロールコーティング、ナイフコーティングなどを用いることにより行なうことができる。

【0018】支持体としては、従来の放射線像変換パネルの支持体として公知の材料から任意に選ぶことができる。公知の放射線像変換パネルにおいて、支持体と蛍光体層の結合を強化するため、あるいは放射線像変換パネルとしての感度もしくは画質(鮮鋭度、粒状性)を向上させるために、蛍光体層が設けられる側の支持体表面にゼラチンなどの高分子物質を塗布して接着性付与層としたり、あるいは二酸化チタンなどの光反射性物質からなる光反射層、もしくはカーボンブラックなどの光吸収性物質からなる光吸収層などを設けることが知られている。本発明において用いられる支持体についても、これらの各種の層を設けることができ、それらの構成は所望の放射線像変換パネルの目的、用途などに応じて任意に選択することができる。

【0019】上記のようにして支持体上に塗膜を形成したのち塗膜を乾燥して、支持体上への輝尽性蛍光体層の形成を完了する。蛍光体層の層厚は、目的とする放射線像変換パネルの特性、蛍光体の種類、結合剤と蛍光体との混合比などによって異なるが、通常は20μm乃至1mmとする。ただし、この層厚は50乃至500μmとするのが好ましい。なお、輝尽性蛍光体層は、必ずしも上記のように支持体上に塗布液を直接塗布して形成する

必要はなく、たとえば、別に、ガラス板、金属板、プラスチックシートなどのシート上に塗布液を塗布し乾燥することにより蛍光体層を形成したのち、これを、支持体上に押圧するか、あるいは接着剤を用いるなどして支持体と蛍光体層とを接合してもよい。

【0020】前述のように、通常は、蛍光体層の上に保護膜が付設される。保護膜には、セルロース誘導体やポリメチルメタクリレートなどのような透明な有機高分子物質を適当な溶媒に溶解して調製した溶液を蛍光体層の上に塗布することで形成されたもの、あるいはポリエチレンテレフタレートなどの有機高分子フィルムや透明なガラス板などの保護膜形成用シートを別に形成して蛍光体層の表面に適当な接着剤を用いて設けたもの、あるいは無機化合物を蒸着などによって蛍光体層上に成膜したものなどが用いられる。また、有機溶媒可溶性のフッ素系樹脂の塗布膜により形成され、パーカルオロオレフィン樹脂粉末もしくはシリコーン樹脂粉末を分散、含有させた保護膜であってもよい。

【0021】なお、得られる画像の鮮鋭度を向上させることを目的として、放射線像変換パネルを構成する上記各層の少なくとも一つの層が励起光を吸収し、輝尽発光光は吸収しないような着色剤によって着色されていてもよく、独立した着色中間層を設けてもよい(特公昭54-23400号公報参照)。

【0022】上記の方法により、支持体上に、組成式(I)の輝尽性蛍光体とこれを分散状態で含有支持する結合剤とからなる蛍光体層が付設されてなる放射線像変換パネルを製造することができる。

【0023】

【実施例】

【実施例1】酸化イットリウム(Y₂O₃)6.0704g(0.02688モル)、酸化ルテシウム(Lu₂O₃)10.6982g(0.02688モル)、二酸化ケイ素(SiO₂)3.2304g(0.05376g)、CeO₂0.0092g(0.0000538モル)、および硝酸ジルコニウム(Zr(NO₃)₄·5H₂O)0.0231g(0.0000538モル)からなる混合物に、これに対して約5重量%となる量(1g)のMgF₂を添加したのち、この原料混合物をポーラミルで充分に混合した。次いで、この混合物を石英ポートに充填してチューブ型電気炉に入れ、窒素雰囲気中にて1300℃で24時間焼成(一次焼成)した。次いで、この焼成物を電気炉から取りだして、乳鉢で粉碎したのち、再度石英ポートに充填してチューブ型電気炉に入れ、窒素雰囲気中、1400℃にて4時間焼成(二次焼成)した。二次焼成の後、石英ポートを電気炉から取り出して窒素雰囲気中で室温まで冷却した。得られた焼成物を粉碎した後、篩にかけた。このようにして、本発明のYLuSiO₆·0.27Mg·0.001Ce, 50.0.001Zrを得た。

【0024】[実施例2] 実施例1において、MgF₂を1gのAlF₃に替えた以外は同様な方法により、本発明のYLuSiO₅・0.20Al:0.001Ce, 0.001Zrを得た。

【0025】[比較例1] 実施例1において、MgF₂を添加しなかった以外は同様な方法により、比較用のYLuSiO₅:0.001Ce, 0.001Zrを得た。

【0026】[比較例2] 実施例1において、MgF₂を1gのNH₄Fに替えた以外は同様な方法により、比較用のYLuSiO₅:0.001Ce, 0.001Zrを得た。

【0027】[比較例3] 実施例1において、MgF₂を1gのLiFに替えた以外は同様な方法によって、比較用のYLuSiO₅・0.67Li:0.001Ce, 0.001Zrを得た。

【0028】[比較例4] 実施例1において、MgF₂を1gのNaFに替えた以外は同様な方法によって、比*

*較用のYLuSiO₅・0.40Na:0.001Ce, 0.001Zrを得た。

【0029】[比較例5] 実施例1において、MgF₂を1gのNa₂SiF₆に替えた以外は同様な方法によって、比較用のYLuSiO₅・0.18Na・0.088Si:0.001Ce, 0.001Zrを得た。

【0030】[蛍光体の評価] 上記の各蛍光体に40KVpのX線を30mRにて30秒間照射したのちHe-Neレーザー光(633nm)を照射して励起し、蛍光体から放射された輝尽発光をフィルター(青色透過のバンドパスフィルター)を通して光電子増倍管で受光することにより、蛍光体の輝尽発光輝度を測定した。輝尽発光のピークはいずれも410nmであった。この輝尽発光ピークの高さに基づいて、各蛍光体の輝尽発光強度を測定した。得られた結果を相対値にまとめて表1に示す。

【0031】

表1

	蛍光体組成	輝尽発光量(相対値)
実施例		
1	YLuSiO ₅ ・Mg:Ce, Zr	2.28
2	YLuSiO ₅ ・Al:Ce, Zr	2.70
比較例		
1	YLuSiO ₅ :Ce, Zr	1.00
2	YLuSiO ₅ :Ce, Zr	1.04
3	YLuSiO ₅ ・Li:Ce, Zr	0.96
4	YLuSiO ₅ ・Na:Ce, Zr	0.80
5	YLuSiO ₅ ・Na・Si:Ce, Zr	0.62

なお、表1において蛍光体の組成式は簡略化して記載した。

【0032】実施例1のYLuSiO₅・0.27Mg:0.001Ce, 0.001Zrの輝尽発光スペクトルと輝尽励起スペクトルを、それぞれ図1と図2に示す。

【0033】次に放射線像変換パネルの製造例を示す。40
【参考例1】蛍光体層形成材料として、実施例1で得た輝尽性のYLuSiO₅・Mg:0.001Ce, 0.001Zr蛍光体35.6g、ポリウレタン樹脂(住友バイエルウレタン(株)製デスマラック4125)15.8g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂2.0gをメチルエチルケトン-トルエン(1:1)混合溶媒に添加し、プロペラミキサーによって分散し、粘度25~30PSの塗布液を調製した。この塗布液をドクターブレードを用いて下塗り付ポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布した後、100°Cで15分間乾燥させて、蛍光体50

層を形成した。

【0034】次に、保護膜形成材料として、フッ素系樹脂:フルオロオレフィン-ビニルエーテル共重合体(旭硝子(株)製ルミフロンLF100)70g、架橋剤:イソシアネート(住友バイエルウレタン(株)製デスマジュールZ4370)2.5g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂5g、およびシリコーン樹脂微粉末(KMP-590、信越化学工業(株)製、粒子径1~2μm)10gをトルエン-イソプロピルアルコール(1:1)混合溶媒に添加し、塗布液を作った。この塗布液を上記のようにして予め形成しておいた蛍光体層上にドクターブレードを用いて塗布し、次に120°Cで30分間熱処理して熱硬化させるとともに乾燥し、厚さ10μmの保護膜を設けた。以上の方法により、放射線像変換パネルを得た。

【0035】

【発明の効果】本発明のAlおよび/またはMgが添加された蛍光体は、それらを添加しないで製造した蛍光体

9

に比べて、輝尽発光量が顕著に増大する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 $\text{YLuSiO}_5 \cdot 0.27\text{Mg} : 0.001\text{C}$

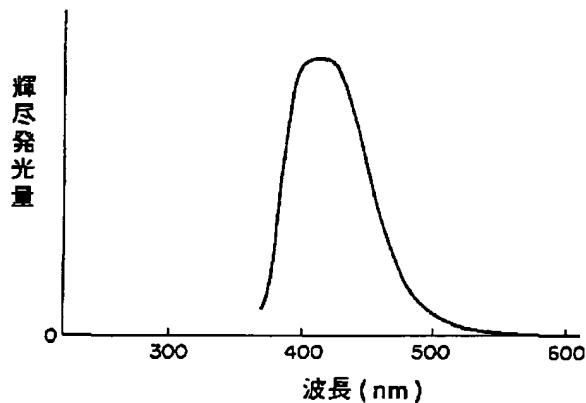
10

e, 0.001Zrの輝尽発光スペクトルである。

【図2】 $\text{YLuSiO}_5 \cdot 0.27\text{Mg} : 0.001\text{C}$

e, 0.001Zrの輝尽励起スペクトルである。

【図1】



【図2】

